

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 100 21 192 A 1

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 07 D 223/10  
C 07 D 201/08

21 Aktenzeichen: 100 21 192.5  
22 Anmeldetag: 3. 5. 2000  
43 Offenlegungstag: 8. 11. 2001

DE 100 21 192 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Baßler, Peter, Dr., 68519 Viernheim, DE; Baumann,  
Dieter, 69190 Walldorf, DE; Fischer, Rolf, Dr., 69121  
Heidelberg, DE; Fuchs, Eberhard, Dr., 67227  
Frankenthal, DE; Melder, Johann-Peter, Dr., 67459  
Böhl-Iggelheim, DE; Ohlbach, Frank, Dr., 69221  
Dossenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Verfahren zur Herstellung von Caprolactam
- 57 Verfahren zur Herstellung von Caprolactam, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) eine Mischung (I), enthaltend 6-Aminocapronitril und Wasser in der Gasphase zu einer Mischung (II), enthaltend Caprolactam, Ammoniak, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder umsetzt in Gegenwart eines Katalysators, anschließend
  - b) aus Mischung (II) Ammoniak entfernt unter Erhalt einer Mischung (III), enthaltend Caprolactam, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder, anschließend
  - c) aus Mischung (III) Wasser entfernt unter Erhalt einer Mischung (IV), enthaltend Caprolactam, Hochsieder und Leichtsieder, und anschließend
  - d) aus Mischung (IV) durch Kristallisation einen Caprolactam enthaltenden Feststoff (V) erhält, wobei der Gewichtsanteil an Caprolactam in Feststoff (V) größer ist als in Mischung (IV).

DE 100 21 192 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Caprolactam, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) eine Mischung (I) enthaltend 6-Aminocapronitril ("ACN") und Wasser in der Gasphase zu einer Mischung (II) enthaltend Caprolactam, Ammoniak, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder umsetzt in Gegenwart eines Katalysators, anschließend
- b) aus Mischung (II) Ammoniak entfernt unter Erhalt einer Mischung (III) enthaltend Caprolactam, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder, anschließend
- c) aus Mischung (III) Wasser entfernt unter Erhalt einer Mischung (IV) enthaltend Caprolactam, Hochsieder und Leichtsieder, und anschließend
- d) aus Mischung (IV) durch Kristallisation einen Caprolactam enthaltenden Feststoff (V) erhält, wobei der Gewichtsanteil an Caprolactam in Feststoff (V) größer ist als in Mischung (IV).

[0002] Verfahren zur Herstellung von Caprolactam sind allgemein bekannt.

[0003] Es ist ebenfalls, beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Deutschland), 1986, Seite 46-48, oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 4, John Wiley & Sons, New York, 1992, Seite 836, allgemein bekannt, daß Caprolactam, das für die Herstellung von Polymeren verwendet wird, eine Reinheit von 99,9 bis 99,94% aufweisen muß, wobei die Hauptverunreinigung üblicherweise Wasser in einer Menge von 0,04 bis 0,1 % ist. Andere Verunreinigungen dürfen nur im Bereich von maximal wenigen ppm enthalten sein.

[0004] So kann Caprolactam durch Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit Schwefelsäure oder Oleum hergestellt werden. Nach Neutralisation des auf diese Weise erhaltenen Gemischs mit Ammoniak kann das Caprolactam von dem als Nebenprodukt entstandenen Ammoniumsulfat durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel erhalten werden.

[0005] In Abhängigkeit von den Verfahren zur Herstellung der zur Darstellung des Cyclohexanonoxims eingesetzten Edukte, wie Cyclohexanon und Hydroxylammoniumsulfat, den Oximierungs- und Umlagerungsbedingungen enthält das rohe Caprolactam, das durch Beckmann-Umlagerung erhalten wurde. Verunreinigungen, die sich in Art und Umfang unterscheiden. Typische Verunreinigungen von rohem Caprolactam, das durch Beckmann-Umlagerung hergestellt wurde, sind C-Methylcaprolactame, 6-Methylvalerolactam und n-Pentylacetamid.

[0006] Zur Reinigung des bei der Beckmann-Umlagerung erhaltenen Roh-Caprolactams sind verschiedene Verfahren beschrieben.

[0007] Gemäß DE-A-12 53 716 kann das Roh-Caprolactam durch Hydrierung in Suspension in Gegenwart eines Katalysators und unter Zusatz einer Säure gereinigt werden.

[0008] Gemäß DE-A-12 53 716 kann das Roh-Caprolactam durch Hydrierung in Suspension in Gegenwart eines Katalysators und unter Zusatz einer Base gereinigt werden.

[0009] DD-A-75 083 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Caprolactam, in dem das Roh-Caprolactam zunächst destilliert und anschließend, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, in Gegenwart eines Katalysators hydriert und dann mit einem Ionentauscher behandelt wird.

[0010] Gemäß EP-A-411455 können die charakteristischen wichtigen Qualitätsmerkmale für Caprolactam einge-

halten werden, indem man das Roh-Caprolactam kontinuierlich in einem Flüssigphasen-Verfahren hydriert.

[0011] Roh-Caprolactam, das durch Hydroformylierung von 3-Pentensäure und/oder ihren Estern zu 5-Formylvaleriansäure(estern) als Hauptprodukten und 4- und 3-Formylvaleriansäure(estern) als Nebenprodukten, extraktiver (WO 97/02228) oder destillativer (WO 97/06126) Abtrennung dieser verzweigten Formylvaleriansäure(ester), aminierender Hydrierung von 5-Formylvaleriansäure(estern) zu 6-Aminocapronsäure(estern) und/oder 6-Aminocapronsäureamid und Cyclisierung von 6-Aminocapronsäure(estern) oder 6-Aminocapronsäureamid erhalten wird, enthält andere typische Verunreinigungen.

[0012] So ist beispielsweise aus WO 99/48867, Beispiel 1, bekannt, ausgehend von 5-Formylvaleriansäureestern, nach WO 98/37063, Beispiel 9 aus Gemischen aus 6-Aminocapronsäure, 6-Aminocapronsäureamid und entsprechenden Oligomeren erhaltenes Rohcaprolactam unter Zusatz von 10 Gew.-% Wasser, zu kristallisieren. In diesem Rohcaprolactam, aus dem Hoch- und Leichtsieder vor der Kristallisation nicht abgetrennt wurden, waren 6345 ppm N-Methylcaprolactam, 100 ppm 5-Methylvalerolactam und 78 ppm Valeramid und andere Verunreinigungen enthalten. Die Rohcaprolactam/Wasser-Schmelze wurde bei 50°C homogenisiert und dann auf 30°C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und 2 bis 3 Mal mit wässrigem Caprolactam gewaschen. 5-Methylvalerolactam und Valeramid wurden auf 1 ppm, N-Methylcaprolactam auf 51 ppm abgereichert. Aus 73,6 g Rohlactam wurden 33,7 g Reinelactam erhalten (Caprolactam-Ausbeute: 45,8%). Die Kennzahl der flüchtigen Basen (VB) wurde erst durch eine zweite Kristallisation erreicht. Wurden nach WO 99/48867, Beispiel 3, aus dem Rohcaprolactam vor der Kristallisation Hoch- und Leichtsieder abgetrennt, so betrug die Caprolactam-Ausbeute nach der Kristallisation 52%.

[0013] Aus WO 99/65873 ist weiterhin bekannt, Caprolactam aus Gemischen mit 4-Ethyl-2-pyrrolidon, 5-Methyl-2-piperidon, 3-Ethyl-2-pyrrolidon und 3-Methyl-2-Piperidon oder Octahydrophenazin an Adsorptionsmitteln wie aktivierte Aktivkohle, Molekularsieben oder Zeolithen selektiv zu adsorbieren und nach Desorption hochreines Caprolactam zu erhalten. An diese Caprolactam-Abtrennung kann sich eine Schmelzkristallisation oder eine Kristallisation aus einem Lösungsmittel anschließen.

[0014] Es ist weiterhin bekannt, Roh-Caprolactam durch Kristallisation zu reinigen, das ausgehend von 6-Aminocapronitril nach WO 98/37063, Anspruch 8, zunächst mit Wasser zu 6-Aminocapronsäure hydrolysiert wird. Dann werden Wasser und durch Hydrolyse gebildeter Ammoniak abgetrennt, die gebildete 6-Aminocapronsäure wird cyclisiert und das dabei anfallende Roh-Caprolactam nach WO 99/48867 kristallisiert.

[0015] Caprolactam kann auch erhalten werden durch Reaktion von ACN mit Wasser in der Flüssigphase in der Gegenwart oder Abwesenheit eines Katalysators unter Freisetzung von Ammoniak.

[0016] Die bei dieser Reaktion erhaltene Mischung enthält neben Caprolactam, Wasser, Ammoniak, gegebenenfalls weiterem flüssigem Verdünnungsmittel Verunreinigungen mit einem Siedepunkt über dem von Caprolactam ("Hochsieder") und solche mit einem Siedepunkt unter dem von Caprolactam ("Leichtsieder").

[0017] Aus US-A-496,941, Beispiel, ist bekannt, daß nach der Abtrennung von Wasser, Lösungsmittel, Ammoniak, Leichtsieder und Hochsieder aus einer Mischung, erhalten bei der Umsetzung von ACN mit Wasser und Lösungsmittel, ein rohes Caprolactam mit einer Reinheit von 99,5% erhalten wird.

[0018] Für ein Roh-Caprolactam, das aus ACN in der Flüssigphase erhalten wurde, sind andere Reinigungsverfahren beschrieben, da sich die Verunreinigungen eines solchen Roh-Caprolactams von denen eines Roh-Caprolactams, das durch andere Verfahren erhalten wurde, wie in US-A-5,496,941 beschrieben, deutlich unterscheidet.

[0019] Gemäß US-A-5,496,941 wird ACN in einem ersten Schritt in der Flüssigphase zu Caprolactam umgesetzt, Leichtsieder, Wasser, Ammoniak und gegebenenfalls weitere Lösungsmittel gleichzeitig abgetrennt, Hochsieder abgetrennt unter Erhalt eines Roh-Caprolactams in einer Reinheit von 99,5%, dieses Roh-Caprolactam in Gegenwart eines Katalysators hydriert, das erhaltene Produkt mit einem sauren Ionentauscher oder Schwefelsäure behandelt und das erhaltene Produkt in Gegenwart einer Base destilliert.

[0020] Aus WO 96/20923 ist ein Verfahren zur Reinigung von Rohcaprolactam bekannt, das aus der Flüssigphasen-Cyclisierung von 6-Aminocapronitril mit Wasser in Gegenwart eines Lösungsmittels und von heterogenen Katalysatoren stammt. Hierbei wird Rohcaprolactam zunächst hydriert, dann mit sauren Agentien behandelt und zuletzt in Gegenwart von Alkali destilliert. Nachteilig an diesem Reinigungsverfahren ist, dass drei separate Reaktionsschritte für die Herstellung von Rein-Caprolactam benötigt werden.

[0021] Die Cyclisierung von 6-Aminocapronitril in der Gasphase in Gegenwart von Wasser und einem Katalysator, wie beispielsweise in EP-A-659 741, WO 96/22974, DE 196 32 006, WO 99/47500 oder WO 99/28296 beschrieben, führt zu einem Roh-Caprolactam, das andere typische Verunreinigungen aufweist als ein Roh-Caprolactam, das nach einem anderen Verfahren erhalten wurde. Typische Verunreinigungen eines Roh-Caprolactams, das ausgehend von ACN in der Gasphase erhalten wurde, sind beispielsweise Cyanoalkyl- und Aminoalkyl-substituierte Caprolactam-Derivate und Tetrahydroazepin-Derivate, wie N-Cyanopentylhexamethylenimin, N-Cyanpentylcaprolactam, N-Aminoethylcaprolactam. Diese Verunreinigungen tragen im Rein-Caprolactam zur Verschlechterung der für Caprolactam allgemein, beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Deutschland), 1986, Seite 46-48, oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 4, John Wiley & Sons, New York, 1992, Seite 836 bekannten Qualitätskennzahlen bei, wie der Werte für die freien und flüchtigen Base und UV-Kennzahlen.

[0022] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Herstellung von Caprolactam, das in der Gasphase ausgehend von ACN erhalten wurde, in hoher Reinheit auf technisch einfache und energiesparende Weise ermöglicht.

[0023] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

[0024] Gemäß Schritt a) wird eine Mischung (I) enthaltend 6-Aminocapronitril, Wasser und gegebenenfalls flüssiges Verdünnungsmittel zu einer Mischung (II) enthaltend Caprolactam, Ammoniak, Wasser, gegebenenfalls flüssiges Verdünnungsmittel, Hochsieder und Leichtsieder in Gegenwart eines die Umsetzung katalytisch fördernden Feststoffes in der Gasphase umgesetzt.

[0025] Das für Schritt a) erforderliche ACN kann, wie aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Deutschland), 1986, Seite 46, Fig. 8, allgemein bekannt, aus Adipodinitril erhalten werden.

[0026] Besonders in Betracht kommt dabei die partielle katalytische Hydrierung von Adipodinitril in Gegenwart von Ammoniak als Lösungsmittel und beispielsweise als Suspensionskatalysator Rhodium auf Magnesiumoxid (US-

A-4,601,859), Raney Nickel (US-A-2,762,835, WO 92/21650), Nickel auf Aluminiumoxid (US-A-2,208,598) oder als Festbettkatalysator Cu-Co-Zn-Spinell (DE-B-95 44 16, US-A-2,257,814) oder Eisen (DE-A-42 35 466) oder ein Verfahren gemäß US-A-2,245,129, US-A-2,301,964, EP-A-150295, FR-A-2 029 540 oder einem in US-A-5,496,941 beschriebenen Verfahren.

[0027] Das für diese Umsetzung erforderliche Adipodinitril wird technisch hergestellt, beispielsweise durch doppelte Hydrocyanierung von Butadien in Gegenwart von Nickel enthaltenden Katalysatoren, und ist kommerziell beispielsweise über die Firma Aldrich-Chemie Gesellschaft mbH & Co. KG, Steinheim, Deutschland verfügbar. Die Umsetzung von Mischung (I) zu Mischung (II) kann beispielsweise gemäß EP-A-659 741, WO 96/22974, DE 196 32 006, WO 99/47500 oder WO 99/28296 erfolgen.

[0028] Vorzugsweise kann die Umsetzung in der Gasphase bei Temperaturen von im allgemeinen 200 bis 550°C, vorzugsweise 250 bis 400°C, durchgeführt werden; der Druck liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 10 bar, vorzugsweise bei Normaldruck, wobei darauf zu achten ist, daß das Reaktionsgemisch unter den angewandten Bedingungen zum überwiegenden Teil gasförmig ist.

[0029] Die Katalysatorbeladungen betragen üblicherweise 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1,5, insbesondere 0,2 bis 1 kg 6-Aminocapronitril pro Liter Katalysatorvolumen pro Stunde.

[0030] Die Umsetzung kann diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt werden.

[0031] Als Reaktoren kommen vorteilhaft solche in Betracht, wie sie im allgemeinen für Gasphasenreaktionen an bewegten oder stationären Feststoff-Katalysatoren bekannt sind. Vorzugsweise können ein Wirbelbettreaktor, vorzugsweise Festbett-Reaktor, wie ein Horden-Reaktor; insbesondere ein Röhrenreaktor, eingesetzt werden. Es sind auch Kombinationen solcher Reaktoren möglich.

[0032] Pro mol ACN werden im allgemeinen 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 10 mol Wasser eingesetzt.

[0033] Die Mischung (I) kann auch weitere organische Verbindungen enthalten, die unter den Reaktionsbedingungen gasförmig vorliegen, wie Alkohole, Amine oder aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe.

[0034] Als katalytisch aktive Verbindungen der Katalysatoren können beispielsweise Siliciumdioxid als pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, als Kieselgel, Kieselgur, Quarz oder Mischungen derselben, Kupferchromit, vorzugsweise Aluminiumoxid, Titanoxid, vorzugsweise Titandioxid, Lanthanphosphate, Lanthanoxide in Betracht wie auch Gemische solcher Verbindungen.

[0035] Aluminiumoxid ist in allen Modifikationen, die durch Erhitzen der Vorläuferverbindungen Aluminiumhydroxid (Gibbsit, Böhmit, Pseudo-Böhmit, Bayerit und Diaspor) bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten werden können, geeignet. Dazu gehören insbesondere gamma- und alpha-Aluminiumoxid und deren Gemische.

[0036] Titandioxid ist amorph und in allen seinen Modifikationen, vorzugsweise Anatas und Rutil, sowie Mischungen solcher Modifikationen geeignet.

[0037] Lanthanphosphate sind in ihren verschiedenen Modifikationen, stöchiometrischen Verhältnisse zwischen Lanthan und Phosphateinheit und Kondensationsgraden der Phosphateinheiten (Monophosphat, Oligophosphate wie Diphosphate oder Triphosphate, Polyphosphate) einzeln oder im Gemisch geeignet.

[0038] Diese Verbindungen können in Form von Pulvern, Gries, Splitt, Strängen oder zu Tabletten gepreßt, verwendet werden. Die Form der Verbindungen richtet sich in der Regel nach den Erfordernissen der jeweiligen Reaktionsfüh-

rung, wobei in Wirbelbettfahrweise vorteilhaft Pulver oder Gries verwendet wird. Bei der Festbettfahrweise werden üblicherweise Tabletten oder Stränge mit Durchmessern zwischen 1 mm und 6 mm verwendet.

[0039] Die Verbindungen können in reiner Form (Gehalt des jeweiligen Verbindungen > 80 Gew.-%), als Gemisch der oben genannten Verbindungen, wobei die Summe der oben genannten Verbindungen > 80 Gew.-% betragen soll, oder als Trägerkatalysator, wobei die oben genannten Verbindungen auf einen mechanisch und chemisch stabilen Träger meist mit hoher Oberfläche aufgebracht werden können, verwendet werden.

[0040] Die reinen Verbindungen können durch Fällung aus wäßrigen Lösungen hergestellt worden sein, z. B. Titandioxid nach dem Sulfatprozeß oder durch andere Verfahren wie die pyrogene Herstellung von feinen Aluminiumoxid-, Titandioxid- oder Zirkondioxid-Pulvern, die käuflich zu erhalten sind.

[0041] Zur Herstellung von Gemischen der verschiedenen Verbindungen stehen mehrere Methoden zur Wahl. Die Verbindungen oder deren Vorläuferverbindungen, die durch Calzinieren in die Oxide umwandelbar sind, können z. B. durch eine gemeinsame Fällung aus Lösung hergestellt werden. Dabei wird im allgemeinen eine sehr gute Verteilung der beiden verwendeten Verbindungen erhalten. Die Verbindungs- oder Vorläufergemische können auch durch eine Fällung der einen Verbindung oder Vorläufers in Gegenwart der als Suspension von fein verteilten Teilchen vorliegenden zweiten Verbindung oder Vorläufers ausgefällt werden. Eine weitere Methode besteht im mechanischen Mischen der Verbindungs- oder Vorläuferpulver, wobei dieses Gemisch als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Strängen oder Tabletten Verwendung finden kann.

[0042] Zur Herstellung von Trägerkatalysatoren bieten sich im Prinzip alle in der Literatur beschriebenen Methoden an. So können die Verbindungen in Form ihrer Sole durch einfaches Tränken auf dem Träger aufgebracht werden. Durch Trocknen und Calzinieren werden die flüchtigen Bestandteile des Sols üblicherweise aus dem Katalysator entfernt. Solche Sole sind für Titandioxid und Aluminiumoxid käuflich erhältlich.

[0043] Eine weitere Möglichkeit zum Aufbringen von Schichten der katalytisch aktiven Verbindungen besteht in der Hydrolyse oder Pyrolyse von organischen oder anorganischen Verbindungen. So kann ein keramischer Träger mit Titandioxid durch Hydrolyse von Titan-Isopropylat oder anderen Ti-Alkoxiden in dünner Schicht belegt werden. Weitere geeignete Verbindungen sind unter anderen  $\text{TiCl}_4$  und Aluminiumnitrat. Geeignete Träger sind Pulver, Stränge oder Tabletten der genannten Verbindungen selbst oder anderer stabiler Verbindungen wie Steatit oder Siliciumcarbid. Die verwendeten Träger können zur Verbesserung des Stofftransports makroporös ausgestaltet sein.

[0044] Die Reaktion kann in Gegenwart eines hinsichtlich der Umsetzung von Mischung (I) zu Mischung (II) inerten Gases, vorzugsweise Argon, insbesondere Stickstoff, durchgeführt werden. Das Volumenverhältnis des inerten Gases zu dem unter den Reaktionsbedingungen gasförmigen ACN kann vorteilhaft bis zu 100 betragen.

[0045] Gemäß Schritt b) wird aus Mischung (II) Ammoniak entfernt unter Erhalt einer Mischung (III) enthaltend Caprolactam, Wasser, gegebenenfalls flüssiges Verdünnungsmittel, Hochsieder und Leichtlied.

[0046] Die Abtrennung des Ammoniaks aus Mischung (II) kann prinzipiell nach an sich für die Stofftrennung bekannten Verfahren, wie Extraktion oder vorzugsweise Destillation, oder eine Kombination solcher Verfahren erfolgen.

[0047] Die Destillation kann man vorteilhaft bei Sumpftemperaturen von 60 bis 220°C, insbesondere von 100 bis 220°C durchführen. Dabei stellt man üblicherweise einen Druck, gemessen am Kopf der Destillationsverrichtung von 2 bis 30 bar absolut ein.

[0048] Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

[0049] Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

[0050] Gemäß Schritt c) werden aus Mischung (III) Wasser und gegebenenfalls flüssige Verdünnungsmittel entfernt unter Erhalt einer Mischung (IV) enthaltend Caprolactam, Hochsieder und Leichtsieder.

[0051] Wurde in Schritt a) ein flüssiges Verdünnungsmittel eingesetzt können Wasser und flüssiges Verdünnungsmittel in Schritt c) gleichzeitig oder das Wasser vor oder nach dem flüssigen Verdünnungsmittel abgetrennt werden.

[0052] Die Abtrennung des Wassers aus Mischung (III) kann prinzipiell nach an sich für die Stofftrennung bekannten Verfahren, wie Extraktion, Kristallisation oder vorzugsweise Destillation, oder eine Kombination solcher Verfahren erfolgen.

[0053] Die Destillation kann man vorteilhaft bei Sumpftemperaturen von 50 bis 250°C, insbesondere von 100 bis 230°C durchführen.

[0054] Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

[0055] Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

[0056] Besonders bevorzugt ist eine wärmegekoppelte mehrstufige Abtrennung des Wassers und gegebenenfalls des flüssigen Verdünnungsmittels.

[0057] Vor der Zuführung der Mischung (IV) in Schritt d) kommt die Abtrennung von Leichtsieder und Hochsieder, vorteilhaft die Abtrennung nur der Hochsieder, insbesondere weder eine Abtrennung von Leichtsieder noch von Hochsieder, besonders vorteilhaft die Abtrennung nur der Leichtsieder aus der Mischung (IV) in Betracht.

[0058] Werden Leichtsieder und Hochsieder aus der Mischung abgetrennt, so können die Leichtsieder vor, nach oder gemeinsam mit den Hochsiedern abgetrennt werden.

[0059] Im Falle einer Abtrennung von Leichtsieder und Hochsieder oder nur Hochsieder oder nur Leichtsieder kann die Abtrennung prinzipiell nach an sich für die Stofftrennung bekannten Verfahren, wie Extraktion, Kristallisation oder vorzugsweise Destillation, oder eine Kombination solcher Verfahren verfolgen.

[0060] Die Destillation kann man vorteilhaft bei Sumpftemperaturen von 50 bis 250°C, insbesondere von 100 bis 230°C durchführen. Dabei stellt man üblicherweise ein Druck, gemessen am Kopf der Destillationsverrichtung von 1 bis 500, vorzugsweise 5 bis 100 mbar absolut ein.

[0061] Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

[0062] Die Destillation zur Abtrennung der Leichtsieder kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

[0063] Die Destillation zur Abtrennung der Hochsieder kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

[0064] Gemäß Schritt d) wird aus Mischung (IV) durch partielle Kristallisation ein Caprolactam enthaltender Feststoff (V) erhalten, wobei der Gewichtsanteil an Caprolactam in Feststoff (V) größer ist als in Mischung (IV).

[0065] Die Summe der Gehalte an Hochsieder und Leichtsieder, wobei Wasser und organische Verdünnungsmittel nicht mitgerechnet werden, in der in Schritt d) eingesetzte Mischung (IV) beträgt vorteilhaft mindestens 100 Gew.-ppm, vorzugsweise 200 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 500 Gew.-ppm, insbesondere mindestens 1000 Gew.-ppm bezogen auf Mischung (IV).

[0066] Die Kristallisation kann diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Kristallisation kann kontinuierlich durchgeführt werden.

[0067] Die Kristallisation kann mit Zusatz eines Hilfsstoffes, wie eines organischen oder anorganischen flüssigen Verdünnungsmittels, beispielsweise Wasser, vorzugsweise ohne Zusatz eines Hilfsstoffes durchgeführt werden.

[0068] Die Kristallisation kann einstufig oder mehrstufig, wie zwei-, drei- oder vierstufig, vorzugsweise einstufig durchgeführt werden. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Kristallisation als fraktionierte Kristallisation durchgeführt werden.

[0069] Üblicherweise werden bei fraktionierter Kristallisation alle Stufen, die ein Kristallinat (Caprolactam) erzeugen, das reiner ist als das zugeführte Rohprodukt (Roh-Caprolactam), Reinigungsstufen genannt und alle anderen Stufen Abtriebsstufen genannt. Zweckmäßigerweise werden mehrstufige Verfahren hierbei nach dem Gegenstromprinzip betrieben, bei dem nach der Kristallisation in jeder Stufe das Kristallinat von der verbleibenden flüssigen Phase ("Mutterlauge") abgetrennt wird und dieses Kristallinat der jeweiligen Stufe mit dem nächsthöheren Reinheitsgrad zugeführt wird, während der Kristallisationsrückstand der jeweiligen Stufe mit dem nächstniedrigen Reinheitsgrad zugeführt wird.

[0070] Vorteilhafterweise liegt die Temperatur der Lösung oder Schmelze während der Kristallisation nicht oberhalb des Schmelzpunktes von Caprolactam (70°C), vorzugsweise zwischen -10 und dem Schmelzpunkt von Caprolactam, insbesondere zwischen 20 und dem Schmelzpunkt von Caprolactam. Der Feststoffgehalt im Kristallisat liegt üblicherweise zwischen 0 und 70 g bevorzugt zwischen 30 und 60 g pro 100 g Einsatz.

[0071] In einer weiteren vorteilhaften Ausführung der Erfindung erfolgt die Kristallisation in Apparaten, in denen die Kristalle im Kristallisationsapparat an gekühlten Flächen aufwachsen, d. h. im Apparat fixiert sind (z. B. Schichtkristallisationsverfahren der Fa. Sulzer Chemtech (Schweiz) oder Statisches Kristallisationsverfahren der Fa. BEFS PROKEM (Frankreich)).

[0072] Weiterhin kann die Kristallisation durch Kühlung von Apparatewänden oder durch Verdampfung einer Lösung des Roh-Caprolactams im Vakuum erfolgen. Geeignet sind hierfür besonders 5 bis 30 gew.-%ige Lösungen des Roh-Caprolactams in einem flüssigen Verdünnungsmittel, insbesondere Wasser.

[0073] Bei der Kristallisation durch Kühlung kann die Wärme über Kratzkühler, die mit einem Rührkessel oder einem Behälter ohne Rührwerk verbunden sind, abgeführt werden. Der Umlauf der Kristallsuspension kann hierbei durch eine Pumpe gewährleistet werden. Daneben besteht

auch die Möglichkeit, die Wärme über die Wand eines Rührkessels mit wandgängigem Rührer abzuführen. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform bei der Kühlungskristallisation ist die Verwendung von Kühlscheibenkristallisatoren, wie sie z. B. von der Fa. Gouda (Holland) hergestellt werden. Bei einer weiteren geeigneten Variante zur Kristallisation durch Kühlung kann die Wärme über herkömmliche Wärmeüberträger (bevorzugt Rohrbündel- oder Plattenwärmeüberträger) abgeführt werden. Diese Apparate besitzen im Gegensatz zu Kratzkühlern, Rührkesseln mit wandgängigen Rührern oder Kühlkristallscheiben keine Vorrichtung zur Vermeidung von Kristallschichten auf den wärmeübertragenden Flächen. Wird im Betrieb ein Zustand erreicht, bei dem der Wärmedurchgangswiderstand durch Kristallschichtbildung einen zu hohen Wert annimmt, erfolgt üblicherweise die Umschaltung auf einen zweiten Apparat. Während der Betriebszeit des zweiten Apparats kann der erste Apparat regeneriert (vorzugsweise durch Abschmelzen der Kristallschicht oder Durchspülen des Apparats mit ungesättigter Lösung) werden. Wird im zweiten Apparat ein zu hoher Wärmedurchgangswiderstand erreicht, schaltet man wieder auf den ersten Apparat um usw. Diese Variante kann auch mit mehr als zwei Apparaten im Wechsel betrieben werden. Außerdem kann die Kristallisation durch eine herkömmliche Verdampfung der Lösung im Vakuum erfolgen.

[0074] Zur Abtrennung der Mutterlauge von dem auskristallisierten Caprolactam kommen die an sich bekannten Verfahren der Fest-Flüssig-Trennung in Betracht.

[0075] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Kristalle durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt werden. Vorteilhafterweise kann dem Filtrieren oder Zentrifugieren eine Voreindickung der Suspension, zum Beispiel durch einen oder mehrere Hydrozyklone, vorgeschaltet werden. Zum Zentrifugieren kommen an sich bekannte Zentrifugen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeiten, in Betracht. Am vorteilhaftesten können Schubzentrifugen verwendet werden, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können. Daneben eignen sich auch Schneckensiebzentrifugen oder Schneckenaustragszentrifugen (Dekanter). Eine Filtration kann vorteilhafterweise mittels Filternutschen erfolgen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Rührwerk, oder mittels Bandfilter betrieben werden. Allgemein kann das Filtrieren unter Druck oder im Vakuum erfolgen.

[0076] Während und/oder nach der Fest-Flüssig-Trennung können weitere Verfahrensschritte zur Steigerung der Reinheit der Kristalle bzw. des Kristallkuchens vorgesehen werden. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung schließt sich nach dem Abtrennen der Kristalle von der Mutterlauge ein ein- oder mehrstufiges Waschen und/oder Schwitzen der Kristalle oder des Kristallkuchens an.

[0077] Beim Waschen sollte die Waschflüssigkeitsmenge vorzugsweise zwischen 0 und 500 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallisat, vorzugsweise zwischen 30 und 200 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallisat betragen.

[0078] Als Waschflüssigkeit kommen organische oder anorganische Flüssigkeiten oder Gemische solcher Flüssigkeiten in Betracht.

[0079] Bevorzugte Waschflüssigkeiten sind beispielsweise

- a) für den Fall, daß in der Kristallisation in Schritt d) ein flüssiges Verdünnungsmittel eingesetzt wurde, dieses flüssige Verdünnungsmittel,
- b) eine Schmelze eines in einer Kristallisationsstufe gemäß Schritt d) erhaltenen Kristallinats,
- c) eine in einer Kristallisationsstufe gemäß Schritt d)

erhaltene Mutterlauge, oder  
d) eine Schmelze eines in einer Kristallisationsstufe  
gemäß Schritt d) eingesetzten Eduktes.

[0080] Das Waschen kann in hierfür üblichen Apparaten 5  
erfolgen. Vorteilhafterweise können Waschkolonnen, in denen die Abtrennung der Mutterlauge und das Waschen in einem Apparat erfolgen, Zentrifugen, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können, oder Filternutschen oder Bandfilter verwendet werden. Das Waschen kann auf Zentrifugen 10  
oder Bandfiltern ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Hierbei kann die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zum Kristallkuchen geführt werden.

[0081] Die Waschflüssigkeit kann, insbesondere bei Kristallisation ohne Zusatz eines Hilfsstoffs, gegebenenfalls 15  
nach Abtrennung von Verunreinigungen, in die Kristallisation zurückgeführt werden.

[0082] Unter Schwitzen versteht man üblicherweise ein lokales Abschmelzen verunreinigter Bereiche. Vorteilhafterweise sollte die Schwitzmenge 0,1 bis 90 g abgeschmolzenes 20  
Kristallisat/100 g Kristallisat vor dem Schwitzen, vorzugsweise 5 bis 35 g abgeschmolzenes Kristallisat/100 g Kristallisat betragen. Besonders bevorzugt ist die Durchführung des Schwitzens auf Zentrifugen oder Bandfiltern. Auch die Durchführung einer Kombination aus Waschen und 25  
Schwitzen in einem Apparat kann geeignet sein.

[0083] Die Mutterlauge kann, insbesondere bei Kristallisation ohne Zusatz eines Hilfsstoffs, gegebenenfalls nach Abtrennung von Verunreinigungen, in die Kristallisation zurückgeführt werden. 30

[0084] Nach dem vorliegenden Verfahren kann Caprolactam in einer Reinheit von mindestens 99,90 Gew.-%, vorzugsweise 99,90 bis 99,99 Gew.-%, erhalten werden.

[0085] Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Caprolactam kann zur Herstellung von Polyamiden, wie Polycaprolactam, verwendet werden. 35

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Caprolactam, **dadurch gekennzeichnet**, daß man 40

a) eine Mischung (I) enthaltend 6-Aminocapronitril und Wasser in der Gasphase zu einer Mischung (II) enthaltend Ca-prolactam, Ammoniak, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder umsetzt in Gegenwart eines Katalysators, anschließend 45

b) aus Mischung (II) Ammoniak entfernt unter Erhalt einer Mischung (III) enthaltend Caprolactam, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder, anschließend 50

c) aus Mischung (III) Wasser entfernt unter Erhalt einer Mischung (IV) enthaltend Caprolactam, Hochsieder und Leichtsieder, und anschließend

d) aus Mischung (IV) durch Kristallisation einen Caprolactam enthaltenden Feststoff (V) erhält, 55  
wobei der Gewichtsanteil an Caprolactam in Feststoff (V) größer ist als in Mischung (IV).

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Mischung (I) zusätzlich ein inertes gasförmiges Verdünnungsmittel enthält. 60

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei man in Schritt a) als katalytisch aktive Komponente des Katalysators Tioxid, Aluminiumoxid oder Lanthanphosphat verwendet. 65

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man zwischen den Schritten c) und d) die Leichtsieder abtrennt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man

zwischen den Schritten c) und d) die Hochsieder abtrennt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man zwischen den Schritten c) und d) die Leichtsieder und Hochsieder abtrennt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Summe der Gehalte an Hochsieder und Leichtsieder, gerechnet ohne Wasser und gegebenenfalls vorhandenem Verdünnungsmittel, in der in Schritt d) eingesetzten Mischung (IV) mindestens 100 Gew.-ppm beträgt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man die Kristallisation in Schritt d) in Abwesenheit von Hilfsstoffen durchführt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man die Kristallisation in Schritt d) an einer gekühlten Fläche durchführt, an der Feststoff (V) aufwächst.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei die nach der Kristallisation gemäß Schritt d) erhaltene Mutterlauge mit Mischung (IV) vermischt und in Schritt d) zurückgeführt wird.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei man die Kristallisation in Schritt d) diskontinuierlich durchführt.